

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 11 月 4 日(04.11.2010)

PCT

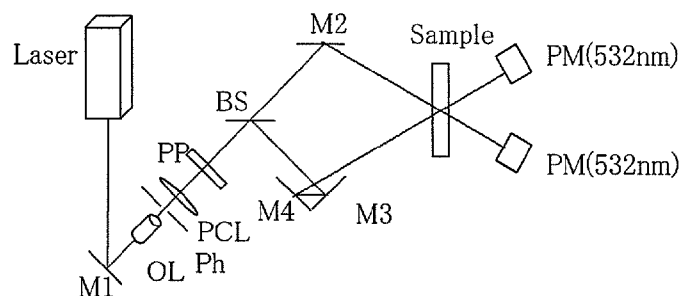
(10) 国際公開番号
WO 2010/125869 A1

- (51) 国際特許分類:
G03H 1/02 (2006.01) *G11B 7/24* (2006.01)
G11B 7/0065 (2006.01) *G11B 7/26* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/054665
- (22) 国際出願日: 2010 年 3 月 18 日(18.03.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-110166 2009 年 4 月 28 日(28.04.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目 4 番 5 号毎日インテシオ Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 水田 智也 (MIZUTA, Tomoya) [JP/JP]; 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 ダイセル化学工業株式会社内 Hyogo (JP). 三宅 弘人 (MIYAKE, Hiroto) [JP/JP]; 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 ダイセル化学工業株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 後藤幸久 (GOTO, Yukihisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町 2 番 1 8 号南森町共同ビル 2 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: TRANSMISSION TYPE VOLUME HOLOGRAM RECORDING MEDIUM AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 発明の名称: 透過型体積ホログラム記録媒体、及びその製造法

[図1]



(57) Abstract: Provided is a transmission type volume hologram recording medium used in a two-beam hologram recording system, having a high diffraction efficiency and capable of remarkably reducing the intensity of higher order diffracted light, which is a cause of a noise, than first-order diffracted light. A transmission type volume hologram recording medium has a volume hologram recording medium layer of a volume hologram recording photosensitive composition, which is held between opposed substrates having different materials. Each of the substrates which hold therebetween the volume hologram recording medium has a transparency in a visible light area, and preferably has a thickness in the range of 2 to 2000 μm . Also, a difference in refractive index between the two substrates which hold therebetween the volume hologram recording medium is preferably 0.001 to 0.5. Moreover, preferably, a difference in thickness between the two substrates which hold therebetween the volume hologram recording medium is in the range of 1 to 1500 μm .

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/125869 A1



ニ光束ホログラム記録方式に用いられる透過型体積ホログラム記録媒体であって、回折効率が高く、一次回折光以降のノイズ原因となる回折光強度を著しく抑制できる体積ホログラム記録媒体を提供する。本発明の透過型体積ホログラム記録媒体は、体積ホログラム記録用感光性組成物からなる体積ホログラム記録層が、対向する異種素材の基材間に挟持された構造を有する。体積ホログラム記録層を挟持する基材がいずれも可視光領域で透明性を有し、且つ厚みが $2 \sim 2000 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。また、体積ホログラム記録層を挟持する2つの基材の屈折率差が $0.001 \sim 0.5$ であるのが好ましい。さらに、体積ホログラム記録層を挟持する2つの基材の厚みの差が $1 \sim 1500 \mu\text{m}$ の範囲にあるのが好ましい。

明 細 書

発明の名称：透過型体積ホログラム記録媒体、及びその製造法 技術分野

[0001] 本発明は積層構造を有する透過型体積ホログラム記録媒体とその製造法に関する。より詳しくは、二光束干渉法でホログラム記録することで、優れた回折効率及び一次回折光以降のノイズ原因となる回折光強度を著しく抑えることのできる透過型体積ホログラム記録媒体とその製造法に関する。

背景技術

[0002] 体積型ホログラムは、物体を3次元で表現でき、高い回折効率及び波長選択性を持つことや、高度な製造技術が必要であることなどから、意匠、セキュリティ、光学素子などの用途に幅広く利用されている。体積型ホログラムは、コヒーレンス性（可干渉性）が高く、波長が等しい物体光と参照光とを干渉させて、体積型ホログラム記録用材料に入射し、物体に関する3次元情報を材料内部に干渉縞として記録することにより作製されるものである。この干渉縞は干渉光の明暗部分に対応した屈折率変調として記録される。このような特性を持つことから、近年、大容量記録媒体としてホログラムメモリが注目されており、ホログラム記録材料として高回折効率、低硬化収縮、高感度であることなどが求められている。

[0003] 例えば、特許文献1には、同一又は異なる2つの透明な支持体の間に、常温で液状であるカチオン重合性化合物、ラジカル重合性化合物、光ラジカル重合開始剤、カチオン重合開始剤を含む感光性組成物からなる記録層を有する体積ホログラム記録媒体が開示されている。この文献に記載の方法は、反射タイプのホログラム記録方式であり、芸術用途、セキュリティ用途には優れた特徴を有する方法である。しかしながら、大容量化に対して十分な適応性を持たない、記録後の再生時に機械的な補正等が必要である等の問題点が指摘されている。

[0004] ホログラム記録には大きく分けて、反射型と透過型がある。上記文献記載

の方法は、記録媒体に対して記録光と参照光を反対方向(面)から入れ、回折光を利用した記録方法である。一方、透過型は、記録光及び参照光を同じ方向(面)から入れ、干渉光を利用した記録方法である。干渉光により作成される回折格子の方向は、反射型であれば面に対して平行に作成され、透過型では面に対して垂直に作成されるため、特に高容量化を実現するためには厚さ方向への記録が有効に利用できる透過型が好ましい。また、レーザー光が記録媒体に入る場合、深さ方向に向かい光が徐々に吸収されその強度が衰退するため、反射型の場合、衰退したレーザー光の干渉で回折格子を作るため、透過型に比べるとより強い露光エネルギーが必要である。さらに、反射型では、レーザー光により単に感光される部分が有り、有効にモノマーを使用することができないため、数TB以上の高容量化に向けた利用には問題が残る。特に、異種基板を用いる場合には、基板の厚さ及び屈折率の差により、記録部位と再生位置が微妙にずれるといった問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-34334号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、二光束ホログラム記録方式に用いられる透過型体積ホログラム記録媒体であって、回折効率が高く、一次回折光以降のノイズ原因となる回折光強度を著しく抑制できる体積ホログラム記録媒体とその簡便な製造法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、二光束干渉型透過型ホログラム記録方式において、体積ホログラム記録層を2種の異なる透明基材で挟持した構造の体積ホログラム記録媒体を用いると、従来の同一材料の透明基材で体積ホログラム記録層を挟み込んだ記録媒体に比べ、優れ

た回折効率が得られるとともに、一次回折光以降のノイズ原因となる回折光強度を著しく抑制できることを見出した。本発明はこれらの知見に基づいて完成したものである。

[0008] すなわち、本発明は、体積ホログラム記録用感光性組成物からなる体積ホログラム記録層が、対向する異種素材の基材間に挟持された構造を有する透過型体積ホログラム記録媒体を提供する。

[0009] この透過型体積ホログラム記録媒体において、体積ホログラム記録層を挟持する基材がいずれも可視光領域で透明性を有し、且つ厚みが $2 \sim 2000 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。また、体積ホログラム記録層を挟持する2つの基材の屈折率差が $0.001 \sim 0.5$ であるのが好ましい。さらに、体積ホログラム記録層を挟持する2つの基材の厚みの差が $1 \sim 1500 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。

[0010] また、ホログラム再生時の二次回折光強度が一次回折光強度に対して 10% 以下であることが好ましい。

[0011] 本発明は、また、異種素材の基材間に体積ホログラム記録用感光性組成物からなる体積ホログラム記録層を形成することを特徴とする透過型体積ホログラム記録媒体の製造法を提供する。

[0012] この透過型体積ホログラム記録媒体の製造法は、一方の基材上に体積型ホログラム記録用感光性組成物を塗布し、形成された塗布層を前記基材とは異種素材の基材で被覆する工程を含んでいてもよい。この場合、基材上に形成された塗布層中の溶剤を乾燥除去した後に、前記基材とは異種素材の基材で被覆する工程を含んでいてもよい。

発明の効果

[0013] 本発明の透過型体積ホログラム記録媒体によれば、従来の同一材料の透明基材で体積ホログラム記録層を挟み込んだ透過型体積ホログラム記録媒体に比べ、優れた回折効率が得られるとともに、ノイズ原因となる回折光強度を著しく抑制でき、一次回折光と二次回折光の分離性に優れる。

本発明の製造法によれば、このような優れた透過型体積ホログラム記録媒

体を簡易に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1] 図1は実施例及び比較例において回折効率及び二次回折光の一次回折光に対する割合を求めるために用いた光学系を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の透過型体積ホログラム記録媒体は、体積ホログラム記録用感光性組成物からなる体積ホログラム記録層が対向する異種素材の基材間に挟持された構造を有している。

[0016] [体積ホログラム記録用感光性組成物]

体積ホログラム記録用感光性組成物には、大きく分けてカチオン硬化系とラジカル硬化系及びこれらを組み合わせたハイブリッドと呼ばれる硬化系の3種類の硬化型式が採用されている。カチオン硬化系の感光性組成物は、一般に、エポキシ基、ビニルエーテル基およびオキセタン基等から選択された少なくとも1種のカチオン硬化性基を有する1種又は2種以上の光カチオン重合性化合物（光カチオン硬化性化合物）、バインダーポリマー、光カチオン重合開始剤、及び増感剤（増感色素）とからなる。ラジカル硬化系感光性組成物は、一般に、アクリレート、メタクリレート、ビニル化合物等のラジカル重合性基を有する1種又は2種以上の光ラジカル重合性化合物（光ラジカル硬化性化合物）、及び光ラジカル重合開始剤からなり、増感剤（増感色素）を含んでいてもよい。ハイブリッド系感光性組成物では、光ラジカル硬化性化合物と光カチオン硬化性化合物とを組み合わせ使用される。体積ホログラム記録用感光性組成物には、必要に応じて、可塑剤等の添加剤、溶剤等が含まれていてもよい。

[0017] [光カチオン重合性化合物]

光カチオン重合性化合物としては、光カチオン重合性基を有する化合物であれば特に限定されないが、分子内にエポキシ基、ビニルエーテル基及びオキセタニル基からなる群より選択された少なくとも1種以上のカチオン重合性基を有する化合物が好ましい。光カチオン重合性化合物（A）は単独で又

は2種以上を組み合わせて使用できる。

[0018] エポキシ基を有する化合物（エポキシ化合物）としては、分子内に環状脂肪族基とエポキシ基とを有する脂環式エポキシ樹脂、グリシジル基を有するエポキシ樹脂などが挙げられる。これらの中でも脂環式エポキシ樹脂が好ましく、特に、環状脂肪族基を構成する隣接する2つの炭素原子を含んでエポキシ基（オキシラン環）が形成されている化合物が好ましい。エポキシ基を有する化合物は、単官能エポキシ化合物及び多官能エポキシ化合物の何れでもよいが、多官能エポキシ化合物が好ましい。エポキシ基を有する化合物は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

[0019] 脂環式エポキシ樹脂としては、例えば、3, 4, 3', 4'-ジエポキシビスクロヘキシル、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルー3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル)メチルー3', 4'-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、エチレン-1, 2-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸)エステル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアルコール、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシランなどが挙げられる。脂環式エポキシ樹脂の市販品として、例えば、ダイセル化学工業社製のセロキサイド2000、セロキサイド2021、セロキサイド3000、EHPE3150；三井化学社製のエポミックVG-3101；油化シェルエポキシ社製のE-1031S；三菱ガス化学社製のTETRAD-X、TETRAD-C；日本曹達社製のEPB-13、EPB-27などを使用できる。

[0020] ビニルエーテル基を有する化合物（ビニルエーテル化合物）としては、ビニルエーテル基を有する化合物であれば特に限定するものではなく、単官能ビニルエーテル化合物及び多官能ビニルエーテル化合物の何れであってもよいが、多官能ビニルエーテル化合物が好ましい。ビニルエーテル基を有する化合物は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

[0021] ビニルエーテル基を有する化合物の代表的な例として、イソソルバイトジ

ビニルエーテル、オキシノルボルネンジビニルエーテル等の環状エーテル型ビニルエーテル（オキシラン環、オキセタン環、オキソラン環等の環状エーテル基を有するビニルエーテル）；フェニルビニルエーテル等のアリールビニルエーテル；*n*-ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル；シクロヘキシルビニルエーテル等のシクロアルキルビニルエーテル；ハイドロキノンジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル等の多官能ビニルエーテルなどが挙げられる。また、丸善石油化学社製の2-ヒドロキシエチルビニルエーテル（HEVE）、ジエチレングリコールモノビニルエーテル（DEGV）、2-ヒドロキシブチルビニルエーテル（HBVE）、トリエチレングリコールジビニルエーテル等を使用することもできる。また、 α 及び/又は β 位にアルキル基、アリル基等の置換基を有するビニルエーテル化合物も使用できる。

[0022] オキセタニル基を有する化合物（オキセタン化合物）としては、オキセタニル基を有する化合物であれば特に限定するものではなく、単官能オキセタン化合物及び多官能オキセタン化合物の何れであってもよいが、多官能オキセタン化合物が好ましい。オキセタニル基を有する化合物は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

[0023] オキセタニル基を有する化合物の代表的な例として、オキセタニル基とビニルエーテル基を持つ3,3-ジメタノールジビニルエーテルオキセタン、東亜合成社製の3-エチルー3-（フェノキシメチル）オキセタン（POX）、ジ[1-エチル（3-オキセタニル）]メチルエーテル（DOX）、3-エチルー3-（2-エチルヘキシロキシメチル）オキセタン（EHOX）、3-エチルー3-[[3-（トリエトキシシリル）プロポキシ]メチル]オキセタン（TESOX）、オキセタニルシルセスキオキサン（OX-SQ）、フェノールノボラックオキセタン（PNOX-1009）等が挙げられる。

[0024] 光カチオン重合性化合物としては、高い重合反応性を得るという観点から

、１種以上のエポキシ化合物と、ビニルエーテル化合物及びオキセタン化合物から選択された少なくとも１種の化合物とを組み合わせ用いるのが好ましい。この場合、１種以上のエポキシ化合物と、ビニルエーテル化合物及びオキセタン化合物から選択された少なくとも１種の化合物との割合は、モル比で、例えば、前者／後者＝５／９５～９８／２、好ましくは、前者／後者＝２０／８０～９５／５、さらに好ましくは、前者／後者＝５０／５０～９５／５、特に好ましくは、前者／後者＝７０／３０～９５／５である。

[0025] 本発明では、光カチオン重合性化合物として、予め沸点以下の温度で加熱処理を施したものをを用いてもよい。加熱温度としては、例えば８０℃以上沸点以下の温度（例えば、８０～１５０℃）、好ましくは８５℃以上沸点以下の温度（例えば、８５～１３０℃）である。加熱時間は、特に制限はないが、通常０．１～２４時間、好ましくは０．２～１０時間、さらに好ましくは０．５～５時間程度である。加熱処理は、空気雰囲気下で行ってもよく、窒素等の不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。なかでも空気雰囲気下が好ましい。加熱処理は、常圧、減圧、加圧の何れの条件下で行ってもよい。光カチオン重合性化合物として、予め沸点以下の温度で加熱処理を施したものをを用いると、モノマー間の相溶性を高めるためか、回折効率等のホログラム特性が著しく向上する。

[0026] [バインダーポリマー]

バインダーポリマー（バインダー樹脂）としては、例えば、ポリ（メタ）アクリル酸エステル又はその部分加水分解物、ポリ酢酸ビニル又はその加水分解物、ポリビニルアルコール又はその部分アセタール化物、トリアセチルセルロース、ポリイソプレン、ポリブタジエン、ポリクロロプレン、ポリ塩化ビニル、ポリアリレート、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリＮ－ビニルカルバゾール又はその誘導体、ポリＮ－ピロリドン又はその誘導体；スチレン等のベンゼン環を有するモノマーやビニルナフタレン等のナフタレン環を有するモノマーの重合物又はその共重合物（例えば、ポリスチレン、ポリ－１－ビニルナフタレン、ポリ－２－ビニルナフタレン、ビニ

ルナフタレンとアクリレートとの共重合物、スチレンと無水マレイン酸との共重合体、又はその半エステル；アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリロニトリル、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等の共重合可能なモノマー群の少なくともひとつを重合成分とする共重合体等、またはそれらの混合物が用いられる。これらの中でも、ナフタレン環を有するモノマーの重合物又はその共重合物が好ましい。

[0027] バインダーポリマーの重量平均分子量は、例えば1万～100万、好ましくは4万～30万程度である。

[0028] バインダーポリマーの屈折率は光カチオン重合性化合物の屈折率よりも大きいのが好ましい。また、バインダーポリマーとしては、その屈折率と光カチオン重合性化合物の屈折率との差が、例えば0.001～0.5、特に0.1～0.3の範囲であるものが好ましい。このような特性を有するバインダーポリマーを用いることで、良好なホログラム特性を得ることができる。

[0029] 体積型ホログラム記録用感光性組成物中のバインダーポリマーの配合量は、光カチオン重合性化合物（総量）100重量部に対して、例えば10～200重量部、好ましくは30～100重量部の割合で使用される。

[0030] [光カチオン重合開始剤]

光カチオン重合開始剤としては、光カチオン重合を活性化する化合物であれば特に限定されず、例えば、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ホスホニウム塩、混合配位子金属塩、例えば、(η^6 -ベンゼン)(η^5 -シクロペンタジエニル)鉄(II)、シラノールアルミニウム錯体等が例示される。光カチオン重合開始剤は単独で又は2種以上を組み合わせで使用できる。

[0031] 光カチオン重合開始剤は、光カチオン重合性化合物（総量）100重量部に対して、例えば0.1～30重量部、好ましくは1～20重量部の割合で使用される。また、光カチオン重合開始剤は、記録されたホログラムの安定化の観点から、ホログラム記録後に反応活性を持たない物質に分解されるも

のが好ましい。

[0032] [増感色素]

増感色素としては、光重合開始剤を増感するものであれば特に限定されず、公知のものを使用できる。増感色素として、例えば、チオピリリウム塩系色素、メロシアニン系色素、キノリン系色素、スチリルキノリン系色素、ケトクマリン系色素、チオキサンテン系色素、キサンテン系色素、オキソノール系色素、シアニン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム塩系色素等が例示される。可視光増感色素は、光学素子のような高透明性が要求される場合には、ホログラム記録後の後工程、加熱や紫外線照射により分解し無色透明になるものが好ましい。増感色素は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

[0033] 増感色素は、光カチオン重合性化合物（総量）100重量部に対して、例えば0.01～20重量部、好ましくは0.01～10重量部の割合で使用される。

[0034] [光ラジカル重合性化合物]

光ラジカル重合性化合物としては、光ラジカル重合性基を有する化合物であれば特に限定されないが、少なくとも1つ（好ましくは2以上の）付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物が挙げられる。例えば、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸の塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステル化合物、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド化合物などが好ましく用いられる。光ラジカル重合性化合物は単独で又は2種以上を組み合わせても良く、光カチオン重合性化合物と組み合わせて使用することもできる。

[0035] 光ラジカル重合性化合物の代表的な例として、単官能又は多官能のアクリル酸エステル、単官能又は多官能のメタクリル酸エステル等が挙げられる。

[0036] 単官能のアクリル酸エステルとしては、例えば、エチレングリコールモノアクリレート、トリエチレングリコールモノアクリレート、1,3-ブタンジオールモノアクリレート、テトラメチレングリコールモノアクリレート、

プロピレングリコオールモノアクリレート、ネオペンチルグリコオールモノアクリレートなどが挙げられる。多官能のアクリル酸エステルとしては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどが挙げられる。

[0037] 単官能のメタクリル酸エステルとしては、例えば、エチレングリコールモノメタクリレート、トリエチレングリコールモノメタクリレート、1, 3-ブタンジオールモノメタクリレート、テトラメチレングリコールモノメタクリレート、プロピレングリコオールモノメタクリレート、ネオペンチルグリコールモノメタクリレートなどが挙げられる。多官能のメタクリル酸エステルとしては、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、テトラメチレングリコールメタクリレート、プロピレングリコオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレートなどが挙げられる。

[0038] [光ラジカル重合開始剤]

光ラジカル重合開始剤としては、光ラジカル重合を活性化する化合物であれば特に限定されず、例えば、*t*-ブチルペルオキシベンゾエートなどの過酸化エステル類；*t*-ブチルヒドロペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシドなどの過酸化物類；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾイン・ベンゾインアルキルエーテル類；アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンなどのアセトフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-イソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；キサントン類；1, 7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタン；光カチオン重合開始剤の項で記載した芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩；などの公知の光重合開始剤を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0039] 光ラジカル重合開始剤は、光ラジカル重合性化合物（総量）100重量部に対して、例えば0.1～30重量部、好ましくは1～20重量部の割合で使用される。

[0040] [体積ホログラム記録層]

本発明において、体積ホログラム記録層は上記体積ホログラム記録用感光性組成物により形成される。体積ホログラム記録層の厚みは、例えば、1～2000 μm 、好ましくは10～1000 μm である。一般に、この厚みが薄すぎると、角度選択性の低いホログラムになりやすく、逆に厚い場合には

、角度選択性が高いホログラムが得られる。

[0041] [基材]

本発明では、体積ホログラム記録層が対向する異種素材の基材（基板ともいう）間に挟持されている。対向する基材が異種の素材であることが重要である。反射型ホログラム記録方式の場合には、素材の異なる基材で体積ホログラム記録層を挟持すると、基板の厚さ及び屈折率の差により、記録部位と再生位置とが微妙にずれるため、精度のよいホログラム記録ができないことがあるが、記録光及び参照光を同じ方向（面）から入れる透過型ホログラム記録方式において、体積ホログラム記録層を素材の異なる基材で挟持した体積ホログラム記録媒体を用いると、驚くべきことに、体積ホログラム記録層を同種の素材からなる基材で挟持した場合と比較して、高回折効率及び高感度のホログラム記録を得ることができる。

[0042] 基材としては、可視光に対して透明性を有するものであればよく、例えば、ガラス板；シクロオレフィン系ポリマーフィルム（例えば、ダイセル化学工業社製の「TOPAS」等）、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリフッ化エチレン系フィルム、ポリフッ化ビニリデンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム、ポリカーボネート（PC）フィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、ポリアミドフィルム、テトラフルオロエチレン－パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合フィルム、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム等のポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム等のプラスチックフィルム（シートを含む）などが挙げられる。なお、本発明において、異種素材とは、基材を構成する素材の主成分（例えば、50重量%以上を占める成分）が相違することをいう。共重合体の場合には、主たる単量体成分（例えば、50重量%以上を占める単量体成分）が異なるものは異種素材である。上に例示した各基材は互いに異種基材である。

[0043] 基材の可視光領域での全光線透過率は、好ましくは10%以上、より好ま

しくは20%以上、さらに好ましくは50%以上である。

[0044] 対向する2つの基材の好ましい組合せとしては、ガラス板とPETフィルム等のポリエステルフィルムとの組合せ、ガラス板とポリカーボネートフィルムとの組合せなどのガラス板とプラスチックフィルムとの組合せ；ポリカーボネートフィルム、シクロオレフィン系ポリマーフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリフッ化エチレン系フィルム、ポリフッ化ビニリデンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、ポリアミドフィルム、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合フィルム及びポリイミドフィルムから選択されたプラスチックフィルムとPETフィルム等のポリエステルフィルムとの組合せなどが例示される。

[0045] 対向する2つの基材の屈折率は同一であってもよいが、異なっている方が好ましい。一方の基材の屈折率と他方の基材の屈折率（25℃）の差は、好ましくは0.001～0.5の範囲である。前記屈折率差が大きすぎると、基剤と感光層又は感光層と基剤との界面における光の反射が生じ、ノイズの原因となりやすい。

[0046] 基材の厚みは、それぞれ、例えば2～2000 μm 、好ましくは10～1000 μm である。基材の厚みが薄すぎると、ディスクとしての表面平滑性、ディスクの反り等が問題となり実用的には好ましくない。逆に厚すぎると、メディアとして全体の厚みが高くなり実用的には好ましくない。

[0047] 対向する2つの基材の厚みは同一であってもよいが、異なっている方が好ましい。一方の基材の厚みと他方の基材の厚みの差は、例えば、1～1500 μm 、好ましくは10～1000 μm 、さらに好ましくは200～1000 μm である。2つの基材の厚みの差が大きいと、二次回折光の一次回折光に対する割合が小さくなりやすい。

[0048] [透過型体積ホログラム記録媒体の製造]

本発明の透過型体積ホログラム記録媒体は、異種素材の基材間に体積ホロ

グラム記録用感光性組成物からなる体積ホログラム記録層を形成することにより製造できる。例えば、一方の基材上に、上記体積型ホログラム記録用感光性組成物を塗布し、形成された塗布層を前記基材とは異種素材の基材で被覆して、感光性組成物を両基材で挟み込むことにより、透過型体積ホログラム記録媒体を作製することができる。

[0049] 体積ホログラム記録用感光性組成物を調製する際、必要に応じて、溶剤を用いることができる。溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；クロルベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素；テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテル等のエーテル（環状エーテル、鎖状エーテル）；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル；1, 2-ジクロロエタン、ジクロルメタン、クロロホルム等のハロゲン化脂肪族炭化水素；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール；これらの混合溶剤などが挙げられる。体積ホログラム記録用感光性組成物が溶剤を含むときは、基材上に形成された塗布層中の溶剤を乾燥除去した後に、前記基材とは異種素材の基材で被覆するのが好ましい。

[0050] 体積ホログラム記録用感光性組成物（塗工液）の粘度が低い場合は、塗工液が基材の表面から流れ出ないように、基材間に塗工液を挟み込んだ後、基材の周囲を適当な封止用材料（例えば、エポキシ系やアクリル系の熱硬化性樹脂、又は光硬化性樹脂等）で封止するようにして透過型体積ホログラム記録媒体を作製することができる。また、必要に応じて、2つの基材間に、塗布した体積ホログラム記録用感光性組成物を囲むようにして、スペーサーフィルムを配設してもよい。スペーサーフィルムの厚みは、体積ホログラム記録層の厚みに応じて調整でき、例えば、10～2000 μm 程度である。

[0051] 塗工液を基材（基板）上に塗布する方法としては、公知の方法を採用でき、例えば、スピンコーター、グラビアコーター、コンマコーター、バーコー

ター、アプリーケーター等の方法を用いることができる。また、より簡便にOne drop-Filing法を用いることもできる。

[0052] 塗工液の塗布量は、体積ホログラム記録層の厚みが、前記のように、例えば1～2000 μm 、好ましくは10～1000 μm となるような量が好ましい。

[0053] 塗布層は、必要に応じて、熟成される。熟成する際の温度は、例えば0～50℃、好ましくは10～40℃程度である。熟成は室温で行うことができる。熟成時間は、特に制限はないが、通常0.1～48時間、好ましくは0.2～10時間、さらに好ましくは0.5～5時間程度である。熟成は遮光条件下で行うのが好ましい。この熟成により、平滑性のある体積型ホログラム記録層を構築でき、安定したホログラム特性を得ることができる。

[0054] 本発明の透過型体積ホログラム記録媒体にホログラムを記録する方法については、公知の方法を用いることができる。例えば、二光束干渉法において、記録光（情報光）及び参照光を同じ方向（面）から照射する方法（透過型）を採用できる。

[0055] なお、このようなホログラム記録には、可視レーザー光、例えば、アルゴンイオンレーザー（458 nm、488 nm、514.5 nm）、クリプトンイオンレーザー（647.1 nm）、ヘリウム－ネオンイオンレーザー（633 nm）、YAGレーザー（532 nm）等からのレーザー光を使用することができ、二光束干渉法により記録を行うことができる。

[0056] また、屈折率変調の促進、重合反応完結のために、干渉露光後、紫外線による全面露光や加熱等の処理を適宜行うことができる。

[0057] 体積ホログラム記録用感光性組成物を用いたホログラムの記録メカニズムは、以下のように説明される。すなわち、フィルム状に形成された当該感光性組成物（体積ホログラム記録層）をレーザーにより干渉露光すると、光が強い部分にて光硬化性化合物の重合が開始され、それに伴い、光重合性化合物の濃度勾配ができ、光が弱い部分から光が強い部分に当該光重合性化合物の拡散移動が起こる。その結果、干渉縞の強弱に応じて、光重合性化合物の

疎密ができ、屈折率差として現れる。その屈折率差により、ホログラムが記録される。

- [0058] なお、体積ホログラム記録用感光性組成物中にモノマーの流動性を抑制するためにマトリックスポリマーを用いることができる。マトリックスポリマーは、感光性組成物中に反応性の異なる化合物を入れておき、記録媒体を作製する段階において、3次元架橋させることにより作製することができる。例えば、カチオン硬化系においては、ラジカル重合を用いてマトリックスポリマーを記録媒体中に作製することができる。一方、ラジカル硬化系においては、カチオン重合を用いてマトリックスポリマーを記録媒体中に作製することができる。または、マトリックスポリマーは、予め前記バインダー樹脂として感光性組成物中に溶解させて使用することができる。バインダー樹脂が含まれる場合には、光硬化性化合物とバインダー樹脂との屈折率差により、ホログラムが記録される。バインダー樹脂の含有の有無に関わらず、レーザーによる干渉露光後の加熱により屈折率変調を促進することができるが、特に、バインダー樹脂を含有する場合には、加熱温度をバインダー樹脂のガラス転移温度付近にすることにより、よりモノマー移動が促進され、屈折率変調量を増加させることができる。

- [0059] こうして得られる透過型体積ホログラム記録媒体においては、ホログラム再生時の二次回折光強度を一次回折光強度に対して10%以下に抑制することができる。また、例えば40%以上、好ましくは50%以上、特に70%以上という高い回折効率を得ることができる。

実施例

- [0060] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、実施例で用いた基材はいずれも可視光領域における全光線透過率は50%以上であった。

- [0061] (光学系)

図1に実験で用いた光学系の概略図を示す。光源は532nm半導体レーザーを用い、ミラー(M)、スペーシャルフィルター(OL及びPh)、平

凸レンズ（PCL）、波長板（PP）を介し、ビームスプリッター（BS）で2つの光に分けた。BSで分けられた2つの光を、ミラーを介して、サンプルに対してそれぞれ30°、30°で入射、干渉させた。回折光及び透過光の強度はパワーメーター（PM：株式会社エーディーシー社製）にてそれぞれ検出した。

[0062] なお、回折効率及び二次回折光の一次回折光に対する割合は以下の方法により求めた。

（回折効率）

二光束干渉法で記録したホログラムの回折効率を、パワーメーターを用いて測定した。口径5φの532nm半導体レーザーを30°の角度で入射し、透過光と回折光を検出した。ホログラム記録媒体を−5°～5°の範囲で軸回転させ、回折光強度が最も高くなる位置で回折効率を算出した〔式（1）〕。

$$\eta = L_1 / (L_0 + L_1) \quad \dots \quad (1)$$

（透過光強度： L_0 、回折光強度： L_1 ）

[0063] （二次回折光の一次回折光に対する割合）

一次回折光と二次回折光のそれぞれの回折効率を η_1 、 η_2 とし、二次回折光の一次回折光に対する割合を算出した〔式（2）〕。

$$\begin{aligned} & \text{（二次回折光の一次回折光に対する割合）} = (\eta_2 / \eta_1) \times 100 \\ & (2) \end{aligned}$$

[0064] 実施例 1

2官能の脂環式エポキシ化合物（3，4，3'，4'－ジエポキシビスクロヘキシル）と2官能ビニルエーテル化合物（オキシノルボルネンジビニルエーテル）とをモル比が7：1になるように混合した液を、オイルバスで空気雰囲気下、100℃で30分間加熱処理した。この加熱処理を施したカチオン重合性化合物を100重量部、バインダーポリマーとしてポリ－2－ビニルナフタレン（ $M_w = 93,000$ ）を60重量部、光重合開始剤としてジフェニルヨードニウム化合物（PI2074，Rhodia社製）を10

重量部、増感色素としてクマリン系色素（商品名「NKX1658」、林原生物化学研究所製）を0.5重量部準備し、これらをシクロヘキサノン30重量部に溶解させたものを感光液1とした。この感光液1を900 μ m厚のガラス基板〔屈折率1.518（25℃）〕上にアプリケーションャーを用いて感光層の厚みが100 μ mになるように塗布し、当該基板の縁に沿って100 μ m厚のスペーサーフィルム（PET）を、塗布した感光液に触れないように設置した。その後、200 μ m厚のPETフィルム〔屈折率1.671（25℃）〕で挟み込むことでホログラム記録媒体1を得た。このホログラム記録媒体1に対して、二光束光学系により、半導体レーザー（532nm、露光量100mJ/cm²）を用いて露光し、ホログラム記録を行った。その結果、回折効率は55%、二次回折光の一次回折光に対する割合は8%であった。

[0065] 実施例2

実施例1で被覆基材として用いた200 μ mのPETフィルムに代えて、200 μ m厚のポリカーボネート（PC）フィルム〔屈折率1.580（25℃）〕を用い、感光層を挟み込むことでホログラム記録媒体2を得た。このホログラム記録媒体2に対して、二光束光学系により、半導体レーザー（532nm、露光量100mJ/cm²）を用いて露光し、ホログラム記録を行った。その結果、回折効率は61%、二次回折光の一次回折光に対する割合は6.7%であった。

[0066] 実施例3

実施例1と同様の感光液1を200 μ m厚のPCフィルム〔屈折率1.580（25℃）〕上にアプリケーションャーを用いて厚さ100 μ mに塗布し、当該基板の縁に沿って100 μ m厚のスペーサーフィルム（PET）を、塗布した感光液に触れないように設置した。その後、200 μ m厚のPETフィルム〔屈折率1.671（25℃）〕で感光層を挟み込むことでホログラム記録媒体3を得た。このホログラム記録媒体3に対して、二光束光学系により、半導体レーザー（532nm、露光量100mJ/cm²）を用いて露光

し、ホログラム記録を行った。その結果、回折効率は40%、二次回折光の一次回折光に対する割合は5.6%であった。

[0067] 実施例4

実施例1と同様にして感光液1を900 μ m厚のガラス基板〔屈折率1.518（25℃）〕に塗布した後に、室温で24時間遮光のもと静置し、溶剤を除去した。その後、100 μ m厚のスペーサーフィルム（PET）を、乾燥させた感光液に触れないように設置し、200 μ m厚のポリカーボネートフィルム〔屈折率1.580（25℃）〕を用いて感光層を挟み込むことでホログラム記録媒体4を得た。このホログラム記録媒体4に対して、二光束光学系により、半導体レーザー（532nm、露光量100mJ/cm²）を用いて露光しホログラム記録を行った。その結果、回折効率は82%、二次回折光の一次回折光に対する割合は7.1%であった。

[0068] 比較例1

実施例1と同様の感光液1を900 μ m厚のガラス基板〔屈折率1.518（25℃）〕上にアプリケーターを用いて100 μ m厚に塗布し、当該基板の縁に沿って100 μ m厚のスペーサーフィルム（PET）を、塗布した感光液に触れないように設置した。その後、もう一枚の900 μ m厚のガラス板〔屈折率1.518（25℃）〕で感光層を挟み込むことでホログラム記録媒体5を得た。このホログラム記録媒体5に対して、二光束光学系により、半導体レーザー（532nm、露光量100mJ/cm²）を用いて露光し、ホログラム記録を行った。その結果、回折効率は14.6%、二次回折光の一次回折光に対する割合は24.6%であった。

[0069] 比較例2

実施例1と同様の感光液1を1000 μ m厚のポリカーボネートフィルム〔屈折率1.518（25℃）〕上にアプリケーターを用いて100 μ m厚に塗布し、当該基板の縁に沿って100 μ m厚のスペーサーフィルム（PET）を、塗布した感光液に触れないように設置した。その後、もう一枚の1000 μ m厚のポリカーボネートフィルム〔屈折率1.518（25℃）〕

で感光層を挟み込むことでホログラム記録媒体6を得た。このホログラム記録媒体6に対して、二光束光学系により、半導体レーザー（532nm、露光量100mJ/cm²）を用いて露光し、ホログラム記録を行った。その結果、回折効率は22.2%、二次回折光の一次回折光に対する割合は18.4%であった。

[0070] 比較例3

実施例1と同様の感光液1を200μm厚のPETフィルム〔屈折率1.671（25℃）〕上にアプリケーターを用いて100μm厚に塗布し、当該基板の縁に沿って100μm厚のスペーサーフィルム（PET）を、塗布した感光液に触れないように設置した。その後、もう一枚の200μm厚のPETフィルム〔屈折率1.671（25℃）〕で感光層を挟み込むことでホログラム記録媒体7を得た。このホログラム記録媒体7に対して、二光束光学系により、半導体レーザー（532nm、露光量100mJ/cm²）を用いて露光し、ホログラム記録を行った。その結果、回折効率は26%、二次回折光の一次回折光に対する割合は16.5%であった。

[0071] 実施例5

ラジカル硬化性化合物としてペンタエリスリトールトリアクリレート70重量部、ネオペンチルグリコールジメタアクリレート30重量部、光重合開始剤としてジフェニルヨードニウム塩化合物（PI2074, Rhodia社製）を5重量部、増感色素としてクマリン系色素（NKX1658, 林原生物化学研究所製）を0.15重量部、可塑剤としてセバジン酸ジエチル20重量部を準備し、これらを溶解させたものを感光液2とした。この感光液2を900μm厚のガラス基板〔屈折率1.518（25℃）〕上に適量滴下し、当該基板の縁に沿って100μm厚のスペーサーフィルム（PET）を、滴下した感光液に触れないように設置した。その後、200μm厚のPETフィルム〔屈折率1.671（25℃）〕で感光層を挟み込むことでホログラム記録媒体8を得た。このホログラム記録媒体8に対して、二光束光学系により、半導体レーザー（532nm、露光量100mJ/cm²）を用

いて露光し、ホログラム記録を行った。その結果、回折効率は70%、二次回折光の一次回折光に対する割合は9.1%であった。

[0072] 実施例6

実施例5で被覆基材として用いた200 μ m厚のPETフィルムに代えて、200 μ m厚のポリカーボネート(PC)フィルム[屈折率1.580(25℃)]を用い、感光層を挟み込むことでホログラム記録媒体9を得た。このホログラム記録媒体9に対して、二光束光学系により、半導体レーザー(532nm、露光量100mJ/cm²)を用いて露光し、ホログラム記録を行った。その結果、回折効率は80%、二次回折光の一次回折光に対する割合は7.7%であった。

[0073] 実施例7

2官能の脂環式エポキシ化合物(3,4,3',4'-ジエポキシビスクロロヘキシル)と単官能の脂環式エポキシ化合物(4-ビニルシクロヘキセンオキサイド、商品名「CEL2000」、ダイセル化学工業社製)と2官能ビニルエーテル化合物(オキシノルボルネンジビニルエーテル)とをモル比が7:2:1になるように混合した液を、オイルバスで空気雰囲気下、100℃で30分間加熱処理した。この加熱処理を施したカチオン重合性化合物を100重量部、バインダーポリマーとしてポリ-2-ビニルナフタレン(Mw=93,000)を60重量部、光重合開始剤としてジフェニルヨードニウム化合物(商品名「PI2074」、Rhodia社製)を10重量部、増感色素としてクマリン系色素(商品名「NKX1658」、林原生物化学研究所製)を0.2重量部準備し、これらを溶解させたものを感光液3とした。この感光液を900 μ m厚のガラス基板[屈折率1.518(25℃)]上にアプリケーションャーを用いて感光層の厚みが100 μ m厚になるように塗布し、当該基板の縁に沿って100 μ m厚のスペーサーフィルム(PET)を、塗布した感光液に触れないように設置した。その後、200 μ m厚のポリカーボネート(PC)フィルム[屈折率1.580(25℃)]で感光層を挟み込むことでホログラム記録媒体11を得た。このホログラム記録媒

体 1 1 に対して、二光束光学系により、半導体レーザー（532 nm、露光量 100 mJ / cm²）を用いて露光し、ホログラム記録を行った。その結果、回折効率は 75 %、二次回折光の一次回折光に対する割合は 5.5 %であった。

[0074] 比較例 4

実施例 5 と同様の感光液 2 を 900 μm 厚のガラス基板 [屈折率 1.518 (25℃)] 上に適量滴下し、当該基板の縁に沿って 100 μm 厚のスペーサーフィルム (PET) を、滴下した感光液に触れないように設置した。その後、もう一枚の 900 μm 厚のガラス板 [屈折率 1.518 (25℃)] で感光層を挟み込むことでホログラム記録媒体 10 を得た。このホログラム記録媒体 10 に対して、二光束光学系により、半導体レーザー（532 nm、露光量 100 mJ / cm²）を用いて露光し、ホログラム記録を行った。その結果、回折効率は 38 %、二次回折光の一次回折光に対する割合は 17.6 %であった。

[0075] 次に、特開 2007-34334 号公報に記載されているような反射型ホログラムの光学系においてホログラム記録を行い、透過型ホログラムとの回折効率の比較を行った。その結果を以下に示す。

[0076] 比較例 5

実施例 2 のホログラム記録媒体 2 に対して、特開 2007-34334 号公報の図 1 に記載されている二光束光学系で、半導体レーザー（532 nm）を用いて露光し（露光量：100 mJ / cm²）、反射型ホログラムの記録を行った。その結果、回折効率は 26 %であった。

[0077] 比較例 6

実施例 2 のホログラム記録媒体 2 に対して、比較例 5 と同様に、半導体レーザー（532 nm）を用いて露光し（但し、露光量：300 mJ / cm²）、反射型ホログラムの記録を行った。その結果、回折効率は 51 %であった。

[0078] 比較例 7

実施例 6 のホログラム記録媒体 9 に対して、比較例 5 と同様に、半導体レーザー（532 nm）を用いて露光し（露光量：100 mJ/cm²）、反射型ホログラムの記録を行った。その結果、回折効率は 41%であった。

[0079] 比較例 8

実施例 6 のホログラム記録媒体 9 に対して、比較例 5 と同様に、半導体レーザー（532 nm）を用いて露光し（但し、露光量：300 mJ/cm²）、反射型ホログラムの記録を行った。その結果、回折効率は 63%であった。

[0080] 比較例 9

実施例 7 のホログラム記録媒体 11 に対して、比較例 5 と同様に、半導体レーザー（532 nm）を用いて露光し（露光量：100 mJ/cm²）、反射型ホログラムの記録を行った。その結果、回折効率は 33%であった。

[0081] 比較例 10

実施例 7 のホログラム記録媒体 11 に対して、比較例 5 と同様に、半導体レーザー（532 nm）を用いて露光し（但し、露光量：300 mJ/cm²）、反射型ホログラムの記録を行った。その結果、回折効率は 60%であった。

[0082] 以上のように、透過型ホログラム方式において異種基板による体積ホログラム記録媒体を用いることで、カチオン硬化系、ラジカル硬化系ともに回折効率、一次回折光と二次回折光の分離性等のホログラム特性を、同一素材の基板を用いた記録媒体の特性から著しく向上させることが可能となった。

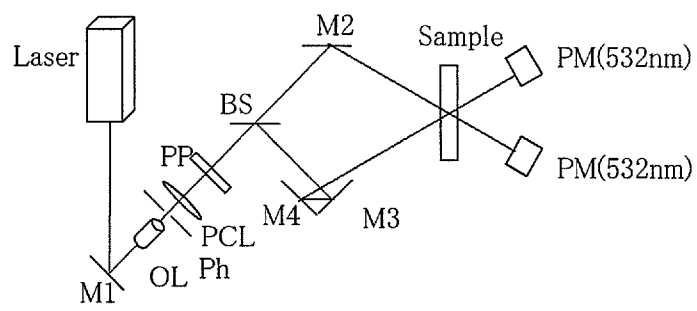
産業上の利用可能性

[0083] 本発明の透過型体積ホログラム記録媒体は、従来に比べ、優れた回折効率を有し、ノイズ原因となる回折光強度を著しく抑制でき、一次回折光と二次回折光の分離性に優れる。したがって、例えば、大容量記録媒体としてのホログラムメモリの記録材料として好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 体積ホログラム記録用感光性組成物からなる体積ホログラム記録層が、対向する異種素材の基材間に挟持された構造を有する透過型体積ホログラム記録媒体。
- [請求項2] 体積ホログラム記録層を挟持する基材がいずれも可視光領域で透明性を有し、且つ厚みが $2 \sim 2000 \mu\text{m}$ の範囲にある請求項1記載の透過型体積ホログラム記録媒体。
- [請求項3] 体積ホログラム記録層を挟持する2つの基材の屈折率差が $0.001 \sim 0.5$ である請求項1又は2記載の透過型体積ホログラム記録媒体。
- [請求項4] 体積ホログラム記録層を挟持する2つの基材の厚みの差が $1 \sim 1500 \mu\text{m}$ の範囲にある請求項1～3の何れかの項に記載の透過型体積ホログラム記録媒体。
- [請求項5] ホログラム再生時の二次回折光強度が一次回折光強度に対して10%以下である請求項1～4の何れかの項に記載の透過型体積ホログラム記録媒体。
- [請求項6] 異種素材の基材間に体積ホログラム記録用感光性組成物からなる体積ホログラム記録層を形成することを特徴とする透過型体積ホログラム記録媒体の製造法。
- [請求項7] 一方の基材上に体積型ホログラム記録用感光性組成物を塗布し、形成された塗布層を前記基材とは異種素材の基材で被覆する工程を含む請求項6記載の透過型体積ホログラム記録媒体の製造法。
- [請求項8] 基材上に形成された塗布層中の溶剤を乾燥除去した後に、前記基材とは異種素材の基材で被覆する工程を含む請求項7記載の透過型体積ホログラム記録媒体の製造法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/054665

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03H1/02(2006.01)i, G11B7/0065(2006.01)i, G11B7/24(2006.01)i, G11B7/26(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03H1/02, G11B7/0065, G11B7/24, G11B7/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-293164 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 October 2006 (26.10.2006), paragraphs [0042], [0043], [0047]; fig. 5 & US 2006/0233089 A1	1-8
A	JP 2002-244535 A (Konica Corp.), 30 August 2002 (30.08.2002), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 8-160842 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 21 June 1996 (21.06.1996), entire text; all drawings & US 5702846 A	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 June, 2010 (15.06.10)Date of mailing of the international search report
29 June, 2010 (29.06.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03H1/02(2006.01)i, G11B7/0065(2006.01)i, G11B7/24(2006.01)i, G11B7/26(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03H1/02, G11B7/0065, G11B7/24, G11B7/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2006-293164 A（富士写真フイルム株式会社）2006.10.26, 段落 [0042][0043][0047]、図5 & US 2006/0233089 A1	1 - 8
A	JP 2002-244535 A（コニカ株式会社）2002.08.30, 全文、全図（フ ァミリーなし）	1 - 8
A	JP 8-160842 A（日本ペイント株式会社）1996.06.21, 全文、全図 & US 5702846 A	1 - 8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤岡 善行

20

9225

電話番号 03-3581-1101 内線 3271